

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-074486

(43)Date of publication of application : 26.03.1993

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 6/16

(21)Application number : 03-230090

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 10.09.1991

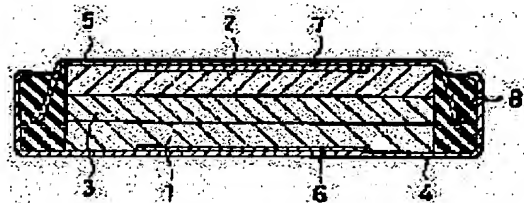
(72)Inventor : WATANABE HIROSHI
YOSHIMURA SEIJI
TAKAHASHI MASATOSHI
OSHITA RYUJI
FURUKAWA SANEHIRO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte battery such that preservation characteristic and discharge characteristic as well as cycle characteristic in a secondary battery can be enhanced.

CONSTITUTION: In a nonaqueous electrolyte battery provided with a positive electrode 1, a negative electrode 2 using lithium as active material, and a nonaqueous electrolyte consisting of a solvent and a solute, the solvent of the nonaqueous electrolyte contains a main solvent and another solvent to which at least one part of the main solvent is coupled by unsaturated bond.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3066126

[Date of registration]

12.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-74486

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 10/40
6/16

識別記号

弁内整理番号

A 8939-4K

A 7308-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平3-230090

(22)出願日

平成3年(1991)9月10日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72)発明者 渡辺 浩志

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 吉村 精司

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 高橋 昌利

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 中島 司朗

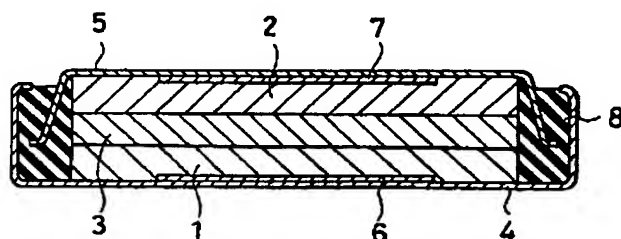
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液電池

(57)【要約】

【目的】 保存特性や放電特性及び二次電池におけるサイクル特性を向上させることができる非水系電解液電池を提供することを目的とする。

【構成】 正極1と、リチウムを活性物質とする負極2と、溶媒及び溶質から成る非水系電解液とを備えた非水系電解液電池において、前記非水系電解液の溶媒は、主溶媒と、この主溶媒の少なくとも一部が不飽和結合された溶媒とが含有されていることを特徴とする。



(2)

特開平5-74486

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウムを活性物質とする負極と、溶媒及び溶質から成る非水系電解液とを備えた非水系電解液電池において、前記非水系電解液の溶媒は、主溶媒と、この主溶媒の少なくとも一部が不飽和結合された溶媒とが含有されていることを特徴とする非水系電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、正極と、リチウムを活性物質とする負極と、溶媒及び溶質から成る非水系電解液とを備えた非水系電解液電池に関し、特に非水系電解液の溶媒の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】この種の電池は、高電圧、高エネルギー密度を有するので、近年、様々な用途に用いられている。加えて、上記電池は水溶液系電解液を用いた電池と比べて保存特性等に優れており、高信頼性を有するという利点もある。しかしながら、負極に用いられるリチウムは還元性が非常に高いため、電解液と接触してリチウムの表面に電解液の還元成分から成る皮膜が生成することになる。この場合、上記皮膜の性質によっては不都合が生じることがあるため、皮膜の性質は電池の保存特性等に多大の影響を与えることになる。特に、長期保存においては重要な影響を及ぼす。

【0003】ここで、上記皮膜の性質は、電解液の種類と密接な関係があることが一般に知られており、現在でも種々の溶媒や添加剤についての研究が盛んに行われている。しかしながら、未だ充分な特性を有する電解液を見出すことができない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、保存特性や放電特性及び二次電池においてはサイクル特性を向上させることができる非水系電解液電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、正極と、リチウムを活性物質とする負極と、溶媒及び溶質から成る非水系電解液とを備えた非水系電解液電池において、前記非水系電解液の溶媒は、主溶媒と、この主溶媒の少なくとも一部が不飽和結合された溶媒とが含有されていることを特徴とする。

【0006】

【作用】上述した如く、リチウムの表面は電解液の還元生成物である薄い皮膜によって覆われており、この皮膜の性質によって電池の特性が異なることになる。例えば、この皮膜が非常に緻密で且つイオン絶縁性ののであれば、保存特性はある程度向上するが、電池の内部インピーダンスが上昇し、更に充分な放電特性（二次電池の場合には充放電特性）を得ることができない。また、

2

上記皮膜とリチウムとの密着性が充分でない場合には、皮膜が脱落し易くなるため、新たに出現するリチウム表面が電解液と反応し、負極容量が低下したり、長期の保存による特性が劣化する。

【0007】このようなことを考慮すれば、上記皮膜としては以下に示すような特性を有することが望ましい。

リチウム表面への密着性に優れ且つ緻密である。このような特性を有していれば、電解液とリチウムとの反応がリチウム内部まで進行するのを防ぐことができる。

10 イオン導電性に優れている。

【0008】このような特性を有していれば、電池の内部インピーダンスが上昇するのを抑制することができる。そこで、本発明者は、電解液の溶媒として種々の溶媒を検討した。その結果、主溶媒に、主溶媒の少なくとも一部を不飽和化した溶媒が添加されていれば、放電特性やサイクル特性が優れると共に保存特性も向上することを見出した。

【0009】これは、溶媒の少なくとも一部を不飽和化すれば、リチウム負極に優先的に吸着され、この結果リチウム負極表面に安定な保護膜が形成される。特に、主溶媒の少なくとも一部を不飽和化した溶媒を添加した場合には、分子レベルにおける主溶媒との混合性にも優れることになるため、薄くて、且つ緻密で均質な被膜が生成されることになる。このように、リチウム負極表面に生成される被膜が薄ければ、リチウムイオン導電性に優れ、また、上記被膜が緻密で均質であれば電解液とリチウムとの反応がリチウム内部まで進行しない。

【0010】このような理由によって、放電特性や保存特性を向上させることができる。尚、このような効果は、一次電池、二次電池を問わず出現するものであるが、特に二次電池においては、充電時に析出する活性なリチウムが電解液と反応するのを抑制することができるため、サイクル寿命も向上させることができる。

【0011】

【実施例】（第1実施例）本発明の第1実施例を、第1図乃至第3図に基づいて、以下に説明する。尚、本第1実施例及び下記第2実施例においては、非水系電解液一次電池について説明する。

【実施例】第1図は本発明の一実施例に係る偏平型非水系電解液一次電池の断面図であり、リチウム金属から成る負極2は負極集電体7の内面に圧着されており、この負極集電体7はフェライト系ステンレス鋼（SUS430）から成る断面略コ字状の負極缶5の内底面に固着されている。上記負極缶5の周端はポリプロピレン製の絶縁パッキング8の内部に固定されており、絶縁パッキング8の外周にはステンレスから成り上記負極缶5とは反対方向に断面略コ字状を成す正極缶4が固定されている。この正極缶4の内底面には正極集電体6が固定されており、この正極集電体6の内面には正極1が固定されている。この正極1と前記負極2との間には、本発明の

(3)

特開平5-74486

3

主要部を成す電解液が含浸されたセパレータ3が介装されている。尚、電池寸法は直径20.0mm、厚み2.5mmである。

【0012】ここで、前記正極1は、以下のようにして作製した。まず、350～430℃の温度範囲で熱処理した活物質である二酸化マンガと、導電剤としてのカーボン粉末と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを85:10:15の重量比で混合する。次いで、この混合物を加圧成型した後、250～350℃の温度範囲で熱処理することにより作製した。

【0013】一方、前記負極2は、リチウム圧延板を所定寸法に打ち抜くことにより作製した。また、上記電解液としては、エチレンカーボネート（以下、ECと略す）と、ブチレンカーボネート（以下、BCと略す）と、1,2-ジメトキシエタン（以下、DMEと略す）との混合溶媒（体積比2:2:6）に、添加剤としてビニレンカーボネート（以下、VCと略す）を上記ECに対する体積比で3%添加し、更にトリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）を上記溶媒に対して1モル／リットルの割合で添加したものをを用いた。

【0014】このようにして作製した電池を、以下

電池	初期	1ヵ月	2ヵ月	3ヵ月
A	4～5Ω	6～8Ω	8～10Ω	13～18Ω
W	4～5Ω	7～10Ω	9～15Ω	19～24Ω

【0017】表1より明らかなように、保存前は両者に差異は認められないが、保存期間を経過するにしたがって比較例の（W）電池は本発明の（A）電池に比べて電池内部インピーダンスが増加することが認められる。このように電池内部インピーダンスが増加することに起因して、上記実験1で示す如く保存後の放電特性が低下するものと考えられる。

【0018】（第2実施例）

〔実施例〕電解液として、プロピレンカーボネート（以下、PCと略す）とテトラヒドロフラン（以下、THFと略す）との等体積混合溶媒に、添加剤としてフラン（以下、Fと略す）を上記THFに対する体積比で0.5%添加し、更にトリフルオロメタンスルホン酸リチウ

電池	初期	1ヵ月	2ヵ月	3ヵ月
B	4～5Ω	6～8Ω	8～11Ω	12～18Ω
X	4～5Ω	7～9Ω	12～15Ω	20～23Ω

【0021】表2より明らかなように、保存前は両者に差異は認められないが、保存期間を経過するにしたがって比較例の（X）電池は本発明の（B）電池に比べて電

4

（A）電池と称する。

〔比較例1〕電解液に、VCを添加しない他は、上記実施例と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下（W）電池と称する。

〔実験1〕上記本発明の（A）電池と比較例の（W）電池とにおける保存前後の放電特性を調べたので、それらの結果をそれぞれ図2及び図3に示す。尚、実験条件は、300Ωの定抵抗放電という条件であり、また、保存条件は60℃の恒温槽中で3ヵ月保存するという条件である。また、各電池を5個づつ用いた。

【0015】図2及び図3から明らかなように、保存前の放電特性では両者に差異はないが、保存後の放電特性においては本発明の（A）電池は比較例の（W）電池に比べて向上していることが認められる。

〔実験2〕上記本発明の（A）電池と比較例の（W）電池とにおける、保存前後の電池内部インピーダンスを測定したので、その結果を下記表1に示す。また、各電池5個づつ用いた。

【0016】

【表1】

せたものを用る他は、上記第1実施例の実施例と同様にして電池を作製した。

【0019】このようにして作製した電池を、以下

（B）電池と称する。

〔比較例〕電解液にFを添加しない他は、上記実施例と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下（X）電池と称する。

〔実験〕上記本発明の（B）電池と比較例の（X）電池とにおける、保存前後の電池内部インピーダンスを測定したので、その結果を下記表2に示す。尚、各電池を5個づつ用いた。

【0020】

【表2】

池内部インピーダンスが増加することが認められる。また、図示はしないが、このように電池内部インピーダンスが増加することに起因して、比較例の（X）電池は保

(4)

特開平5-74486

5

存後の放電特性が低下するといことを実験により確認している。

【0022】(第3実施例) 本発明の第3実施例を、図4に基づいて、以下に説明する。尚、本第3実施例及び下記の第4実施例においては非水系電解液二次電池について述べる。

〔実施例〕正極として、予めリチウムを含有させた正極活物質であるマンガン酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂とを85：

10：5の重量比で混合したものをを用いると共に、下記 10

電池	溶媒	添加剤	溶質
C	EC:DME = 5 : 5	1% VC	1M LiPF ₆
Y	EC:DME = 5 : 5	無	1M LiPF ₆

【0025】〔実験1〕上記本発明の(C)電池と比較例の(Y)電池とのサイクル特性を調べたので、その結果を図4に示す。尚、実験条件は、充電電流2mAで4時間充電した後、放電電流2mAで4時間放電するという条件であり、放電時間内に電池電圧が2Vとなった時点で電池寿命とした。また、図4においては5つの電池の平均値を示している。

【0026】図4から明らかなように、本発明の(C)電池は比較例の(Y)電池と比べて、サイクル特性が飛躍的に向上していることが認められる。

〔実験2〕上記VCのECに対する添加量(体積比)を変化させて、添加量とサイクル特性との関係を調べたのでその結果を図5に示す。尚、実験条件は上記実験1と同様の条件である。但し、溶質としてはヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆、溶媒に対して1モル/リットルの割合で添加)を用いている。

【0027】図5から明らかなように、VCを0.01wt%以上添加すればサイクル特性が向上していることが認められる。但し、10%を超えるとサイクル特性が低下する。したがって、VCの添加量は0.01～10%の範囲であることが望ましく、特に1～3%の範囲であることが望ましい。上記の範囲が好ましいのは、0.01%以下では添加効果が余り発揮されない一方、10%以上であればリチウム負極に生成される被膜の厚みが大きくなり過ぎるため電池の内部インピーダンスが上昇するという理由によるものと考えられる。

【0028】(第4実施例)

〔実施例〕電解液として、γ-ブチロラクトン(以下、γ-BLと略す)とDMEとの等体積混合溶媒に、添加剤として2(5H)-フラノン(以下、FNと略す)を上記γ-BLに対する体積比で10%添加し、更にヘキサフルオロリン酸リチウムを上記溶媒に対して1モル/リットルの割合で溶解させたものをを用いる他は、前記第3実施例の実施例と同様にして電池を作製した。

6

表3に示す電解液を用いる他は、前記第1実施例の実施例と同様にして電池を作製した。

【0023】このようにして作製した電池を、以下(C)電池と称する。

〔比較例〕下記表3に示す電解液を用いる他は、上記実施例と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(Y)電池と称する。

【0024】

〔表3〕

【0029】このようにして作製した電池を、以下(D)電池と称する。

〔比較例〕電解液としてFNを添加しない他は、上記実施例と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下(Z)電池と称する。

〔実験〕上記本発明の(D)電池と比較例の(Z)電池とのサイクル特性を調べたので、その結果を図6に示す。尚、実験条件は、前記第3実施例の実験1と同様の条件であり、且つ図6においては5つの電池の平均値を示している。

【0030】図6から明らかなように、本発明の(D)電池は比較例の(Z)電池と比べて、サイクル特性が飛躍的に向上していることが認められる。

〔その他の事項〕電解液の主溶媒としては、上記PC、EC等に限定するものではなく、例えば、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)、1,3-ジオキソラン(DOL)、4-メチル-1,3-ジオキソラン(4-MeDOL)等であっても良い。電解液の溶質としては、上記トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等に限定するものではなく、例えば、テトラフルオロボウ酸リチウム(LiBF₄)、テトラフルオロヒ酸リチウム(LiAsF₆)、ヘキサフルオロアンチモン酸リチウム(LiSbF₆)等から成る群から選択されるフッ素系ルイス酸リチウム塩であってもよい。正極としては、Mn酸化物に限定するものではなく、Co、Ni、V、Cr等の酸化物であっても良い。主溶媒の割合は上記実施例の割合に限定するものではなく、10%以上含有していれば良い。

【0031】

〔発明の効果〕以上説明したように本発明によれば、主溶媒の少なくとも一部を不飽和した溶媒を添加しているので、分子レベルにおいて主溶媒との混合性が優れることになる。したがって負極表面に生成される被膜が薄く、且つ緻密で均質となる。これらのことから、保存特

(5)

特開平5-74486

7

8

性や放電特性及びサイクル特性を飛躍的に向上することができるといった効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1実施例に係る偏平型非水系電解液一次電池の断面図である。

【図2】 本発明の(A)電池と比較例の(W)電池とにおける保存前の放電特性を示すグラフである。

【図3】 本発明の(A)電池と比較例の(W)電池とにおける保存後の放電特性を示すグラフである。

【図4】 本発明の(C)電池と比較例の(Y)電池とにおけるサイクル特性を示すグラフである。

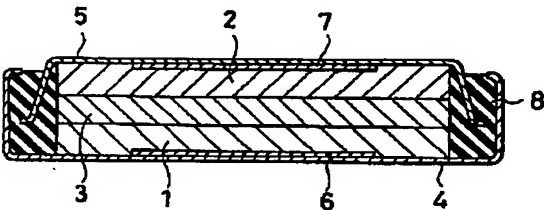
【図5】 VC添加量とサイクル数との関係を示すグラフである。

【図6】 本発明の(D)電池と比較例の(Z)電池とにおけるサイクル特性を示すグラフである。

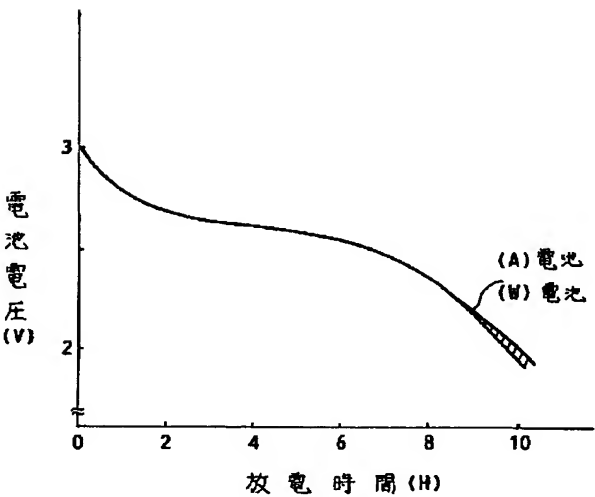
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

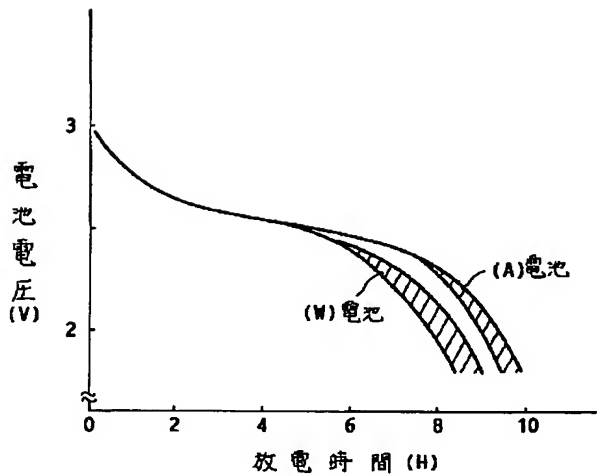
【図1】



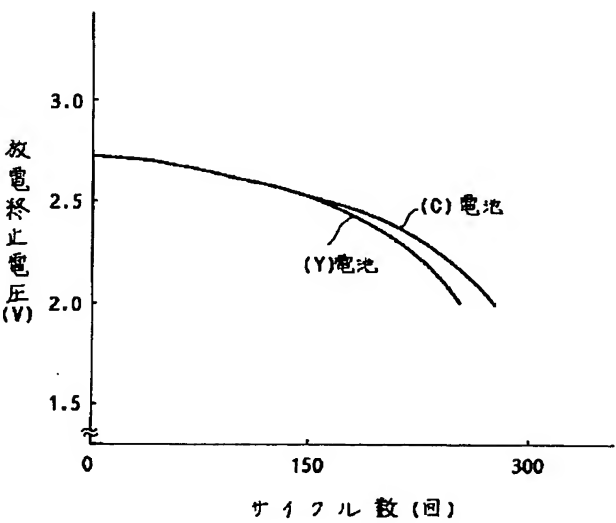
【図2】



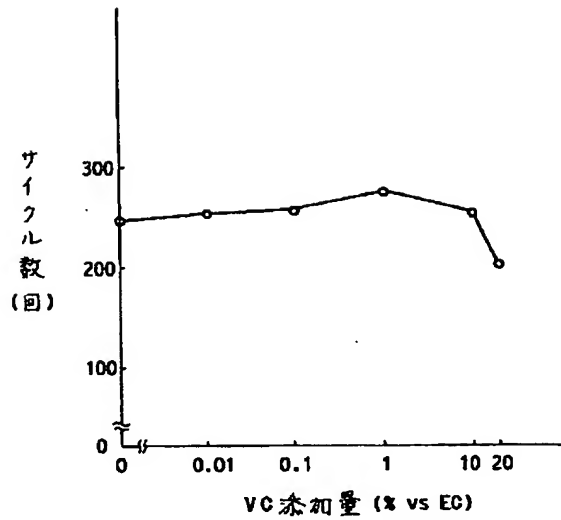
【図3】



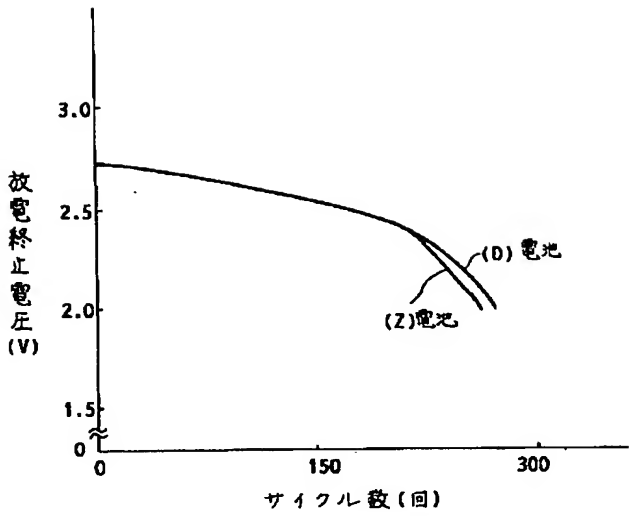
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 大下 竜司
守口市京阪本通 2 丁目18番地 三洋電機株
式会社内

(72)発明者 古川 修弘
守口市京阪本通 2 丁目18番地 三洋電機株
式会社内